

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



507,172  
Rec'd PCT/PTO 10 SEP 2004



10/507172

(10) 国際公開番号

(43) 国際公開日  
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

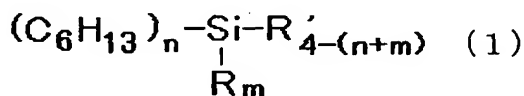
WO 03/076524 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09C 1/36, 3/06, 3/08 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02801 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 英雄 (TAKA-HASHI, Hideo) [JP/JP]; 〒510-0842 三重県 四日市市 石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).  
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 10 日 (10.03.2003) 赤松 俊彦 (AKAMATSU, Toshihiko) [JP/JP]; 〒510-0842 三重県 四日市市 石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 重野 雄次 (SHIGENO, Yuji) [JP/JP]; 〒510-0842 三重県 四日市市 石原町1番地 石原産業株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2002-69074 2002 年 3 月 13 日 (13.03.2002) JP (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒100-0004 東京都 千代田区 大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 3 3 1 Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 石原産業株式会社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目3番15号 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE PIGMENT AND RESIN COMPOSITIONS CONTAINING THE PIGMENT

(54) 発明の名称: 二酸化チタン顔料の製造方法及び該二酸化チタン顔料を配合した樹脂組成物

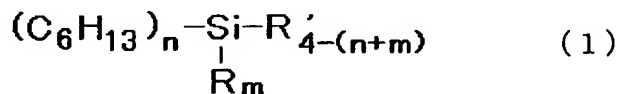


with the proviso that m and n satisfy the relationship:  $n + m \leq 3$ .] The process can give titanium dioxide pigments excellent in hydrophobicity, dispersibility and heat resistance.

(57) Abstract: A process for production of titanium dioxide pigment which comprises the step of dry-coating the surfaces of titanium dioxide pigment particles with hydrolyzates of an alkylsilane represented by the general formula (1): (1) [wherein R is alkyl having five or fewer carbon atoms; R' is a hydrolyzable group; and n is 1 to 3 and m is 0 to 2,

(57) 要約:

本発明は、式 (1)



[Rは炭素数が5以下のアルキル基、R'は加水分解性基であり、nは1～3、mは0～2で、 $n + m \leq 3$ を満たす整数である。]で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物を、二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理する工程を含む二酸化チタン顔料の製造方法に関する。本発明によれば、疎水性、分散性、耐熱性に優れた二酸化チタン顔料が提供される。

WO 03/076524 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

二酸化チタン顔料の製造方法及び該二酸化チタン顔料を配合した樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、プラスチック系での加工特性や分散性に優れた二酸化チタン顔料の製造方法及びその製造法で得られた二酸化チタン顔料を配合した樹脂組成物に関する。

## 背景技術

- 10 二酸化チタン顔料は親水性を有しているので、有機系の樹脂への親和性が低く、プラスチック系での分散性や充填性が低い。特に薄膜フィルム加工する場合、二酸化チタン顔料に起因する水分が原因となって、レーシング（発泡）やピンホールが発生し易い。このため、二酸化チタン顔料の表面を有機ケイ素化合物で被覆することで、プラスチック樹脂への親和性と疎水性とを付与する方法が知られて
- 15 いる。

- 有機ケイ素化合物の中でも加水分解性アルキルシラン化合物の加水分解生成物は、その水酸基が二酸化チタン顔料の表面に有する水酸基と反応して化学結合し、二酸化チタン顔料の疎水性、プラスチック樹脂との親和性を高度に改良でき、一方、前記加水分解生成物のアルキル基は有機化合物に対して不活性であり、プラスチック樹脂種の選択性が優れているので、このような分野で広く用いられている。
- 20

- しかし、一般的に疎水性に優れた加水分解性アルキルシラン化合物の加水分解生成物は耐熱性が低く、これを被覆した二酸化チタン顔料は被覆後の乾燥、粉碎工程での加熱により顔料粉体が黄味を帯び、ひいてはプラスチックに成形加工した
- 25 たものも黄味を帯びてしまうという問題があった。

## 発明の開示

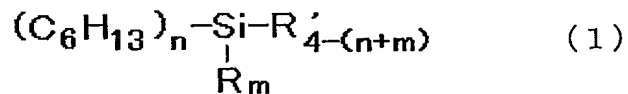
本発明は、以上に述べた従来技術の問題点を克服し、疎水性（すなわち樹脂との親和性）、分散性と耐熱性とのバランスが優れ、とりわけプラスチックの薄膜フィルム加工に適した二酸化チタン顔料の製造方法及びその方法で得られた二酸

化チタン顔料を配合した樹脂組成物を提供するためになされたものである。

本発明者らは、これらの問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の有機シラン化合物の加水分解生成物を、乾式処理により二酸化チタン顔料の粒子表面に被覆すれば、優れた疎水性と分散性が得られ、耐熱性にも優れたものになる

5    ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は式（１）



10    〔Rは炭素数が５以下のアルキル基、R'は加水分解性基であり、nは１～３、mは０～２で、 $n+m \leq 3$ を満たす整数である。〕で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物を、二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理することを特徴とする二酸化チタン顔料の製造方法である。

発明を実施するための最良の形態

15    本発明は二酸化チタン顔料の製造方法であって、式（１）で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物を、二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理することを特徴とする。アルキルシラン化合物はアルキル基の炭素数が７個以上になると耐熱性が著しく低くなる。このため、炭素数が６個のものを用いて湿式で処理しても、疎水性、分散性が不十分であった。

20    本発明では乾式処理することにより、アルキルシラン化合物の加水分解生成物と二酸化チタン顔料が表面に有する水酸基との化学的反応、結合が生じ易くなり、親水性の二酸化チタン顔料の表面がアルキルシラン化合物の加水分解生成物によって十分に被覆されるものと推測される。

このため、式（１）で表されるアルキルシラン化合物のように、少なくとも  
25    個のアルキル基の炭素数が６個であれば、他のアルキル基の炭素数が５個以下であっても、疎水性が高く、プラスチック樹脂との親和性が高い二酸化チタン顔料が得られる。全てのアルキル基の炭素数が５個以下のアルキルシラン化合物（式（１）で $n=0$ 、 $m=3$ の場合）は、疎水性や有機物との親和性が低く、乾式処理を適用しても所望の特性が得られない。

- 加水分解性基（式中の $R'$ ）としてはハロゲン基、水酸基であるもの等特に制限は無いが、有害な二次生成物が発生し難く、安定性に優れたアルコキシ基であるものが望ましく、アルコキシ基がメトキシ基またはエトキシ基であれば加水分解性に優れているので、より望ましい。更には、二酸化チタン顔料表面の水酸
- 5 基との反応サイトが多い式中の $n+m$ が1または2のものが望ましい。

具体例としては、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン等を挙げることができ、これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで使用することもできる。

- 10 本発明における加水分解生成物とは、アルキルシラン化合物の加水分解性基が加水分解されてシラノールになったものや、シラノール同士が重縮合し、シロキサン結合を有するオリゴマーやポリマーになったものをいい、本発明の目的を害さない範囲で未反応のアルキルシラン化合物を一部含んでいても良い。

- 乾式被覆処理とは、気相中で、二酸化チタン顔料とアルキルシラン化合物またはその加水分解生成物とを接触させて二酸化チタン顔料粒子表面にアルキルシラン化合物の加水分解生成物を被覆する方法を言う。気相中で両者が接触して被覆処理がなされる限り、乾式被覆処理に該当する。すなわち、二酸化チタン顔料、アルキルシラン化合物及びアルキルシラン化合物の加水分解生成物は、乾燥状態にある必要はない。
- 15

- 20 式（1）で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物の被覆を、例えば二酸化チタン顔料を水や有機溶媒等の液状媒体中で、アルキルシラン化合物と接触させる所謂湿式処理で行う場合、スラリーのpHがアルカリ性の領域では、アルキルシラン化合物の加水分解速度が低下したり、加水分解してもシラノール同士の重縮合が優先的に進行したり、シラノールの二酸化チタン顔料表面の水酸基
- 25 との反応性が低下するなどして、加水分解生成物の被覆が困難となる。また、スラリーのpHが中性～酸性領域にすると、二酸化チタン顔料が凝集して沈降したり、あるいはスラリーの粘度が上昇し、工業規模では十分な混合・攪拌が難しく、均一な被覆が困難となる。

乾式被覆処理は、酸化チタン顔料とアルキルシラン化合物の加水分解生成物と

を高速攪拌機等を用いて混合して行なっても良いが、①二酸化チタン顔料を気体を粉砕媒とする流体エネルギー粉砕機を用いて粉砕する際に予め調整したアルキルシラン化合物の加水分解生成物を粉砕機中に添加したり、あるいは②水蒸気を粉砕媒とする流体エネルギー粉砕機を用いて粉砕する際にアルキルシラン化合物を粉砕機中に添加したりして行くと、顔料の粉砕と被覆処理が同時に行えるので好ましい。

流体エネルギー粉砕機としては、ジェットミルのような旋回式のものを用いると粉砕効率が良く、混合性も優れているので好ましい。①の方法において、粉砕媒となる気体は空気や水蒸気等を用いることができ、特に制限は無い。また、②の方法では、アルキルシラン化合物が水蒸気と反応し、加水分解生成物を生成しながら二酸化チタン顔料に被覆される。アルキルシラン化合物の加水分解を有効に行なうための水蒸気量や蒸気圧は実験的に定めうる。

乾式被覆処理の温度を120～300℃にすると、アルキルシラン化合物の加水分解生成物と二酸化チタン顔料表面の水酸基との反応が一層進み、より均一に被覆できるので望ましい。乾式被覆処理の温度を上記範囲で行なうには、粉砕機内部を予め上記範囲の温度に加熱したり、粉砕媒となる気体を予め上記範囲の温度に加熱することで行なえる。

上記①の方法において、予め加水分解生成物を調製するには、アルキルシラン化合物と水とを混合すれば良く、混合物の濃度は5～95重量%の範囲とするのが好ましく、60～95重量%の範囲が更に好ましい。水または混合液を中性～酸性の領域にpHを調整すると、加水分解が進み易いので好ましい。酸性の領域では、疎水性の加水分解生成物の重縮合物が生成し難くなり、水性混合液として取り扱い易く、そのpHは0.5～6の範囲に調製するのが好ましく、更に好ましい範囲は1.5～4である。中性の領域でも低級アルコール等の相溶剤を加えれば、水性混合液として取り扱い易くなる。加水分解性物質はそのまま用いてもよいが、水分量が多い場合は、水分量を減らしてから用いることが好ましい。

アルキルシラン化合物の加水分解生成物の乾式被覆処理量は、アルキルシラン化合物に換算して二酸化チタン顔料に対して0.01～3.0重量%が好ましく、より好ましくは0.02～1.0重量%である。これより少ないと所望の効果が

得られ難く、これより多いとアルキルシラン化合物の添加量に見合った効果が認められず、経済的に不利である。

本発明では、耐候性、耐光性等の付与、生産性の向上等、所望する特性に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で、二酸化チタン顔料粒子として、予めその表面に無機化合物の被覆層を有するものを用いることが好ましい。例えば、そのような無機化合物として、当分野において公知のアルミニウム、ケイ素、スズ、ジルコニウム等の水和酸化物、あるいはリン酸アルミニウム等それらのリン酸塩等が挙げられ、それらを2種以上組合せて被覆しても良い。無機化合物は二酸化チタン顔料の全面を被覆している必要はなく、所望の特性が得られる範囲で、一部未被覆の部分を含んでいても良い。無機化合物の総被覆量が多いと、ポーラスな被覆層が形成され吸湿し易くなり、中でも前記の水和酸化物は結合水を含むので、二酸化チタン顔料に含まれる水分量も多くなる。このため、プラスチック樹脂に配合して成形する際に、特に薄膜フィルムに成形する際に、これらの水分に起因する加工不良が生じ易くなる。したがって、総被覆量はできる限り少なくするのが好ましい。具体的な総被覆量の上限は無機化合物の種類によって異なるが、例えば、前記のアルミニウムの水和酸化物であれば $Al_2O_3$ として、ケイ素の水和酸化物であれば $SiO_2$ として、アルミニウムのリン酸塩であれば $Al_2PO_4$ として、二酸化チタン顔料に対し最大で1.0重量%とするのが好ましい。また、これらの無機化合物は、総被覆量が少なくとも0.01重量%であれば所望の特性が得られ易いので、0.01~1.0重量%の範囲とするのが更に好ましい。

無機化合物の被覆層を有しない二酸化チタン顔料は、一般的に耐光性が低い  
ため、これを配合したプラスチック樹脂が紫外線下で変色、褪色するか、または分  
解が促進され易くなるので、本発明においては、特に、予めアルミニウムの水和  
25 酸化物を含む被覆層を有する二酸化チタン顔料を用いるのが望ましい。アルミニ  
ウムの水和酸化物を被覆すると、二酸化チタン顔料の製造工程において、脱水、  
乾燥、粉碎などの操作が容易となるので、この被覆は工業的にも望ましいもので  
ある。

アルミニウムの水和酸化物の被覆量は、二酸化チタンに対し  $Al_2O_3$  換算で

0.01~1.0重量%の範囲であることが好ましく、0.05~0.5重量%の範囲であれば更に好ましい。0.01重量%より少ないと、所望の耐光性が得られ難く、1.0重量%より多いと、水和酸化物中に含まれる結合水のために、二酸化チタン顔料をプラスチック樹脂に配合して薄膜フィルム加工などを行うと、

5 プラスチック成形時に水分に起因する加工不良が生じ易くなる。

アルミニウムの水和酸化物の被覆は公知の方法を用いて良く、例えば、(1) 二酸化チタン顔料を分散させた水性スラリーに、アルミニウム化合物の水溶液を添加し、酸性化合物、または塩基性化合物の水溶液を用いてpHを4~9に調整する、(2) 二酸化チタン顔料の水性スラリーに、酸性化合物または塩基性化合物の水溶液を添加して前記範囲のpHを維持しながら、アルミニウム化合物の水溶液を該スラリー中に添加する、などいずれの方法で行っても良い。被覆を行った後は、必要に応じて濾過、洗浄、乾燥等を行う。

水性スラリー中の二酸化チタン顔料の固形分濃度は、50~800g/リットルの範囲であり、好ましくは100~500g/リットルの範囲である。800g/リットルより濃度が高いと、水性スラリーの粘度が高くなり過ぎて、二酸化チタン顔料粒子表面へのアルミニウムの水和酸化物の均一な被覆が困難になる。また、50g/リットルより低いと、工業上の操作性が低下する。

用いるアルミニウム化合物としてはアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。また、pHの調整には硫酸、塩酸等の無機酸、または酢酸、ギ酸等の有機酸等の酸性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基性化合物を用いることができる。

本発明で得られる二酸化チタン顔料は、0.1~0.4 $\mu$ mの範囲の平均粒子径(電子顕微鏡写真法)を有しており、0.1~0.25 $\mu$ mの範囲にあれば更に好ましい。その結晶形はアナターゼ型、ルチル型のいずれでも良く、両者の混合物であっても良い。用いる二酸化チタン顔料粒子の製造方法には特に制限は無く、例えば硫酸チタン溶液を加水分解するいわゆる硫酸法によって得ても、あるいはハロゲン化チタンを気相酸化するいわゆる塩素法によって得ても良い。

本発明で得られた二酸化チタン顔料は、20kg/cm<sup>2</sup>以下の分散性を有し



ている。本発明における分散性とは、下記の方法で測定したものである。

(分散性評価方法)

二酸化チタン顔料 500 g と冷凍粉碎したポリエチレン樹脂〔住友化学工業  
(株) 製スミカセン L-705〕 500 g およびステアリン酸亜鉛 20 g をジュー  
5 ースミキサーで 5 分間混合する。このものを東洋精機製ラボプラストミル二軸押  
出機を用いて樹脂温度を 280℃ に設定し、排出側に 1450 メッシュのスクリ  
ーンを設定し、1 時間かけて熔融押し出しする。押し出し開始時と 1 時間押し出  
し後の樹脂圧を測定し、その差を分散性の値とする。

次に、本発明は樹脂組成物であって、前記の二酸化チタン顔料とプラスチック  
10 樹脂とを含むことを特徴とする。この樹脂組成物はレーシング、ピンホール等や  
二酸化チタン顔料の分散性不良粒子が表面に突出するような加工不良がほとんど  
無く、優れた表面平滑性や光沢を有する。

用いるプラスチック樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、塩ビ樹脂、ポリスチ  
レン樹脂、ABS 樹脂、エンジニアリングプラスチック等の熱可塑性樹脂、フェ  
15 ノール樹脂、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げ  
られ、特に制限は無く種々のものが使用できる。

二酸化チタン顔料とプラスチック樹脂との配合割合は特に制限されないが、プ  
ラスチック樹脂 100 重量部に対し、二酸化チタン顔料が 0.01～900 重量  
部の範囲、更に好ましくは 0.1～200 重量部の範囲である。また、用途に応  
20 じて樹脂組成物に、当業者に公知の安定剤、分散剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線  
吸収剤、補強剤、充填剤等の種々の添加剤やフィラー等を加えることができる。

本発明の樹脂組成物は、二酸化チタン顔料を熔融したプラスチック樹脂に、混  
練機を用いて配合して得られる。混練機としては、一般的に使用されるもので良  
く、例えば一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー等のインテンシブルミ  
25 キサー、ロール成形機等が挙げられる。

#### 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例は単に例  
示のために記するものであり、本発明の範囲がこれによって制限されるものでは  
ない。

## 実施例 1

(アルミニウムの水和酸化物の被覆)

平均粒子径が  $0.20\ \mu\text{m}$  のルチル型二酸化チタン顔料を水と混合して、二酸化チタンの重量として  $300\ \text{g}$  / リットルの水性スラリーを調製した。このスラリーを  $60^\circ\text{C}$  に保持したまま、攪拌しながらアルミン酸ナトリウムを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  として二酸化チタン顔料の重量に対して  $0.30\%$  添加し、次いで硫酸で  $\text{pH}$  を  $5.0$  に中和しアルミニウムの水和酸化物を被覆した後、濾別、洗浄し、 $120^\circ\text{C}$  で  $10$  時間乾燥した。

(アルキルシラン化合物の加水分解生成物の被覆)

- 10 上記の二酸化チタン顔料を、 $250^\circ\text{C}$  に加熱した水蒸気（二酸化チタン顔料に対し重量基準で  $2.2$  倍量、水蒸気圧  $1.4\ \text{MPa}$ ）を粉碎媒として用いた流体エネルギー粉碎機にて粉碎し、その際、二酸化チタン顔料に対して  $1.0$  重量% のヘキシルトリエトキシシランを粉碎機中に添加して、ヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 A とする。

## 実施例 2

- 二酸化チタン顔料に対し、ヘキシルトリエトキシシランとして  $1.0$  重量% に相当するヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物を粉碎機に添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、ヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 B とする。尚、ヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物は、ヘキシルトリエトキシシラン  $9$  重量部に対して、硫酸で  $\text{pH} 2$  とした水を  $1$  重量部加え、 $1$  時間攪拌することで調製し、このまま使用した。

## 実施例 3

- 25 ヘキシルトリエトキシシランの代わりにヘキシルトリメトキシシランを用いたことの以外は実施例 1 と同様にしてヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 C とする。

## 実施例 4

ヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物の代わりにヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物を用いたこと以外は実施例 2 と同様にしてヘキシルトリメトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 D とする。

#### 5 実施例 5

ヘキシルトリエトキシシランの代わりにヘキシルメチルジエトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてヘキシルメチルジエトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 E とする。

#### 10 実施例 6

ヘキシルトリエトキシシランの加水分解生成物の代わりにヘキシルメチルジエトキシシランの加水分解生成物を用いたこと以外は実施例 2 と同様にしてヘキシルメチルジエトキシシランの加水分解生成物を二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理した。得られた二酸化チタン顔料を試料 F とする。

#### 15 比較例 1

ヘキシルトリエトキシシランを用いないこと以外は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料（試料 G）を得た。

#### 比較例 2

ヘキシルトリエトキシシランの代わりにオクチルトリエトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料（試料 H）を得た。

#### 比較例 3

ヘキシルトリエトキシシランの代わりにブチルトリエトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料（試料 I）を得た。

#### 比較例 4

25 実施例 1 においてアルミニウムの水和酸化物を被覆後、水酸化ナトリウムで水性スラリーの pH を 9 に調整した後、二酸化チタン顔料に対して 1.0 重量%のヘキシルトリエトキシシランを水性スラリー中に添加し、2 時間攪拌した。その後、硫酸で pH を 5 に調整し、濾別、洗浄し、120℃で 10 時間乾燥してから、流体エネルギー粉砕機で粉砕して二酸化チタン顔料（試料 J）を得た。

## 比較例 5

ヘキシルトリエトキシシランを実施例 2 で用いたヘキシルトリエトキシランの加水分解生成物に代えたこと以外は比較例 4 と同様にして二酸化チタン顔料（試料 K）を得た。

## 5 比較例 6

ヘキシルトリエトキシシランの代わりにデシルトリエトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして二酸化チタン顔料（試料 L）を得た。

## 評価 1（カールフィッシャー水分）

実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得られた試料 A～K を、温度 25℃、相対湿度 55% の恒温恒湿度下で 24 時間放置し、平衡状態にした後、その試料 1 g をカールフィッシャー水分測定装置及びそれに付属した水分気化装置（いずれも三菱化学製）を用いて 100℃及び 300℃のカールフィッシャー水分を測定した。

## 評価 2（分散性）

実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得られた試料 A～L を、分散性評価方法として先に記載の方法に従い、樹脂圧上昇を測定し、分散性の評価とした。

## 評価 3（耐レーシング性）

上記の分散性試験時に、ラボプラストミルの排出側にストランドダイを装着し、ストランドから出てくる溶融物を目視で観察し、発泡の状態から優劣を判定した。判定基準は以下の通りである。

20 判定◎：発泡が全く認められない。

判定○：発泡がわずかに認められる。

判定△：発泡が一部に認められる。

判定×：発泡が全体に認められる。

## 評価 4（耐熱性）

25 実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得られた試料 A～K 4 g を、外径 38 mm φ、内径 33 φ mm、厚さ 5 mm のアルミニウムリングに充填し、プレス機にて 147 MPa の圧力で 5 秒間圧縮成形した後、この成形物を 300℃で 10 分間加熱した。成形物の加熱前後のハンター表色系（L、a、b）をカラーコンピューター（SM-5 型：スガ試験機製）を用いて測定し、 $\Delta E = \{ (\Delta L)^2 + (\Delta$

a)  $^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$ ]を算出した。 $\Delta E$ が大きいほど変色が大きく、耐熱性が劣る。

水分、耐レーシング性、分散性、耐熱性の評価結果を表1に示す。本発明の製造方法で得られた二酸化チタン顔料は優れた疎水性、分散性、加工特性を有していることが判る。また、本発明の樹脂組成物はレーシングがほとんど無い優れた外観を有していることが判る。

表 1

	試料	水分 (ppm)		分散性 (kg/cm <sup>3</sup> )	耐レーシング性	耐熱性 $\Delta E$
		100℃	300℃			
実施例 1	A	1200	2500	5	◎	3.0
実施例 2	B	1200	2500	5	◎	3.0
実施例 3	C	1200	2500	5	◎	3.0
実施例 4	D	1200	2500	5	◎	3.0
実施例 5	E	1200	2500	5	◎	3.0
実施例 6	F	1200	2500	5	◎	3.0
比較例 1	G	3000	5000	200以上	×	0.5
比較例 2	H	1100	2600	5	◎	5.0
比較例 3	I	1500	3200	30	△	2.0
比較例 4	J	2000	3200	100以上	△	2.0
比較例 5	K	1800	2800	30	○	3.0
比較例 6	L	1100	2600	5	◎	7.0

#### 評価 5 (粉体色)

10 実施例 1 及び比較例 1、6 で得られた試料 A、G、L を、評価 4 と同様にして圧縮成形した後、この成形物のハンター表色系 (L、a、b) での粉体色をカラーコンピューター (SM-5 型：スガ試験機製) を用いて測定した。L 値が低いほど白色度が低く、b 値が大きいほど黄味の色調になる。

15 粉体色の評価結果を表 2 に示す。本発明の製造方法で得られた二酸化チタン顔料 (試料 A) は、アルキルシラン処理化合物を処理しない場合 (試料 G) とほぼ同等の白色度と色調を有する。これは、耐熱性が優れていることから、乾燥や粉砕時の加熱に対しても変色し難くなるのではないかと考えられる。

表 2

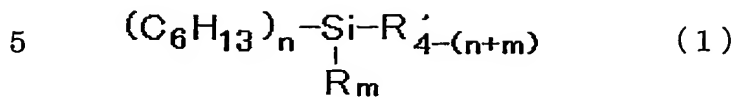
実施例	試料	L	b
実施例 1	A	98.5	1.3
比較例 1	G	98.6	1.1
比較例 6	L	98.0	1.8

## 産業上の利用可能性

- 本発明の製造方法は、疎水性、分散性、耐熱性に優れた二酸化チタン顔料を提供するもので、この二酸化チタン顔料はプラスチック用着色剤として、特に耐レーシング性が求められるフィルム用等の薄膜加工の分野で有用である。さらに、本発明の樹脂組成物は、レーシング、ピンホール等や二酸化チタン顔料の分散性不良粒子が表面に突出するような加工不良がほとんど無く、優れた表面平滑性や光沢を有するものである。

## 請求の範囲

## 1. 式 (1)



[Rは炭素数が5以下のアルキル基、R'は加水分解性基であり、nは1～3、mは0～2で、 $n+m \leq 3$ を満たす整数である。] で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物を、二酸化チタン顔料粒子表面に乾式被覆処理する工程を含む二酸化チタン顔料の製造方法。

2. R'がメトキシ基またはエトキシ基であることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

3. 二酸化チタン顔料粒子が、二酸化チタン顔料の流体エネルギー粉碎機による粉碎によって得られたものである請求項1に記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

4. 流体エネルギー粉碎機の粉碎媒が気体であり、二酸化チタン顔料を粉碎する際に、式(1)で表されるアルキルシラン化合物の加水分解生成物を前記粉碎機中に添加する請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

5. 流体エネルギー粉碎機の粉碎媒が水蒸気であり、二酸化チタン顔料を粉碎する際に、式(1)で表されるアルキルシラン化合物を前記粉碎機中に添加する請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

6. 乾式被覆処理の温度が120～300℃である請求項4又は5記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

7. アルキルシラン化合物の加水分解生成物の乾式被覆処理量がアルキルシラン化合物換算で二酸化チタン顔料に対して0.01～3.0重量%の範囲である請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

8. 二酸化チタン顔料粒子が予め無機化合物で被覆されたものである請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

9. 無機化合物がアルミニウムの水和酸化物である請求項8記載の二酸化チ

タン顔料の製造方法。

10. アルミニウムの水和酸化物の被覆量が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で二酸化チタン顔料に対して0.01～1.0重量%の範囲である請求項8記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

5 11. 分散性が $20\text{ kg/cm}^2$ 以下である請求項1記載の二酸化チタン顔料の製造方法。

12. 請求項1記載の製造方法で得られた二酸化チタン顔料とプラスチック樹脂とを含む樹脂組成物。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09C1/36, 3/06, 3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C09C1/36, 3/06, 3/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-324817 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013], [0023] to [0038] (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-106939 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Claims; Par. Nos. [0011] to [0014] (Family: none)	1-12
A	JP 2001-181136 A (Daito Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 April, 2003 (04.04.03)

Date of mailing of the international search report  
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/44111 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 21 June, 2001 (21.06.01), Claims; Par. Nos. [0011] to [0014] & AU 1889701 A & JP 2001-234091 A	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C09C1/36, 3/06, 3/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C09C1/36, 3/06, 3/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP10-324817 A (石原産業株式会社) 1998. 12. 08 特許請求の範囲、【0010】 - 【0013】、【0023】 - 【0038】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP2001-106939 A (石原産業株式会社) 2001. 04. 17 特許請求の範囲、【0011】 - 【0014】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP2001-181136 A (大東化成工業株式会社) 2001. 07. 03 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/44111 A1 (石原産業株式会社) 2001.06.21 特許請求の範囲、【0011】 - 【0014】 & AU 1889701 A & JP 2001-234091 A	1-12